

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198036

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/38

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-391185

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 22.12.2000

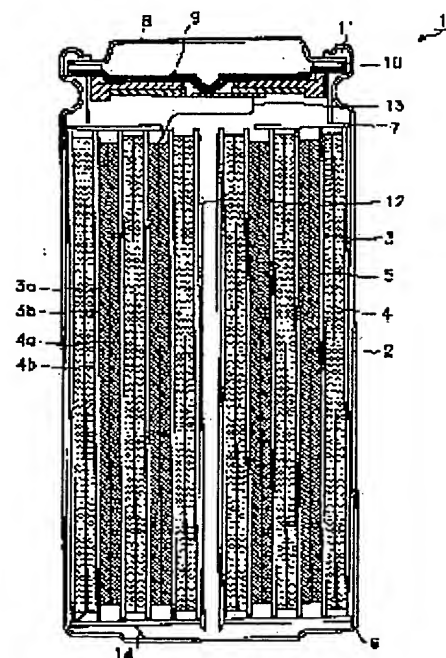
(72)Inventor : AKASHI HIROYUKI

(54) NEGATIVE ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL AND THEIR MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain an interfacial failure in a negative electrode material.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte cell is equipped with a negative electrode including a negative electrode active material, a positive electrode including a positive electrode active material, electrolyte, and a separator consisting of a micro-porous film, of which, capacity of the negative electrode is represented as the sum of capacity components obtained when a light metal is stored and released in an ionized condition, and that obtained when a light metal is precipitated or dissolved, and the negative electrode includes silicon or silicon compounds.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-198036

(P2002-198036A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 2 9
4/04		4/04	A 5 H 0 5 0
4/38		4/38	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-391185(P2000-391185)

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000.12.22)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

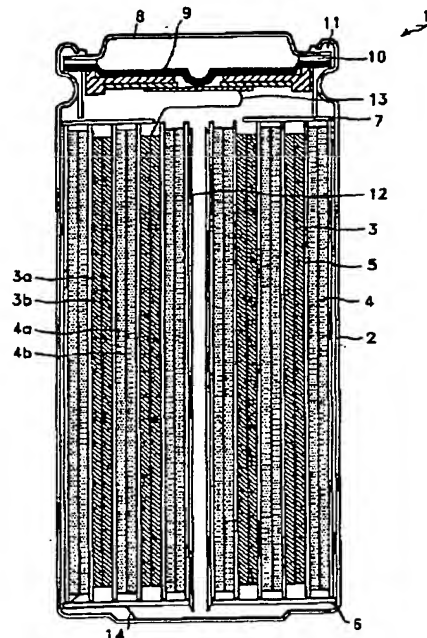
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極及び非水電解質電池並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負極材料における界面破壊を抑える。

【解決手段】 負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセパレータとを備え、上記負極の容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される非水電解質電池であって、上記負極は、珪素又は珪素化合物を含有している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質を含有し、その容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される負極であって、

上記負極は、珪素又は珪素化合物を含有していることを特徴とする負極。

【請求項2】 上記負極は、上記珪素又は珪素化合物を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲で含有していることを特徴とする請求項1記載の負極。

【請求項3】 上記負極活物質は、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵及び離脱することが可能な、炭素を含む材料であることを特徴とする請求項1記載の負極。

【請求項4】 上記炭素を含む材料は、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素のいずれかであることを特徴とする請求項3記載の負極。

【請求項5】 負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセバレータとを備え、

上記負極の容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される非水電解質電池であって、

上記負極は、珪素又は珪素化合物を含有していることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項6】 上記負極は、上記珪素又は珪素化合物を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲で含有していることを特徴とする請求項5記載の電池。

【請求項7】 上記負極活物質は、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵及び離脱することが可能な、炭素を含む材料であることを特徴とする請求項5記載の非水電解質電池。

【請求項8】 上記炭素を含む材料は、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素のいずれかであることを特徴とする請求項7記載の非水電解質電池。

【請求項9】 負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセバレータとを備え、当該負極は軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱することが可能な負極材料を含むとともに、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において当該負極に当該軽金属が析出している非水電解質電池において、

上記負極は、珪素又は珪素化合物を含有していることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項10】 上記負極は、珪素又は珪素化合物を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲で含有していることを特徴とする請求項9記載の非水

電解質電池。

【請求項11】 上記負極活物質は、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵及び離脱することが可能な、炭素を含む材料であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質電池。

【請求項12】 上記炭素を含む材料は、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素のいずれかであることを特徴とする請求項11記載の非水電解質電池。

【請求項13】 負極活物質を含有し、その容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される負極の製造方法であって、珪素又は珪素化合物を添加することを特徴とする負極の製造方法。

【請求項14】 上記珪素又は珪素化合物を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲で添加することを特徴とする請求項13記載の負極の製造方法。

【請求項15】 上記負極活物質として、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵及び離脱することが可能な、炭素を含む材料を用いることを特徴とする請求項13記載の負極の製造方法。

【請求項16】 上記炭素を含む材料として、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素のいずれかを用いることを特徴とする請求項15記載の負極の製造方法。

【請求項17】 負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセバレータとを備え、上記負極の容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される非水電解質電池の製造方法であって、上記負極に、珪素又は珪素化合物を添加することを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項18】 上記負極に、珪素又は珪素化合物を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲で添加することを特徴とする請求項17記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項19】 上記負極活物質として、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵及び離脱することが可能な、炭素を含む材料を用いることを特徴とする請求項17記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項20】 上記炭素を含む材料として、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素のいずれかを用いることを特徴とする請求項19記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項21】 負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセバレータとを備え、当該負極は軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱することが可能な負極材料を含むとともに、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において当

該負極に当該軽金属が析出している非水電解質電池の製造方法であって、

上記負極に、珪素又は珪素化合物を添加することを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項22】 上記負極に、珪素又は珪素化合物を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲で添加することを特徴とする請求項21記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項23】 上記負極活物質として、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵及び離脱することが可能な、炭素を含む材料を用いることを特徴とする請求項21記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項24】 上記炭素を含む材料として、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素のいずれかを用いることを特徴とする請求項23記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質を含有する負極、及び上記負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、セパレータとを備える非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、PDA、カムコーダー、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯型電子機器の発達は目覚しく、その駆動時間の長時間化が強く望まれている。ほとんどの携帯型電子機器は、二次電池を駆動電源として採用していることから、二次電池の高容量化、高エネルギー密度化開発は、携帯型電子機器の実用化において重要な役割を担っている。

【0003】これまでに実用化されている二次電池のなかで、最も高いエネルギー密度を有する二次電池は、Liイオン二次電池である。しかし、最近ではさらなる高エネルギー密度を有する二次電池を望む声が高まりつつあり、多くの研究者らが次世代の高エネルギー密度型電池の開発を精力的に進めている。

【0004】このような市場要求のもと、現在、次世代の高エネルギー密度型電池として期待されているのはLi金属二次電池である。一般的なLi金属二次電池は、負極集電体にLi金属を圧着したものを負極として採用し、さらに正極としてMnO₂等を組合せた構成となる。電極電位が最も低く且つ理論電気化学当量が2054mAh/dm³となるLi金属を負極の活物質として利用することから、同金属二次電池は、前出のLiイオン二次電池を遥かに上回るエネルギー密度を実現させる潜在能力を秘めている。

【0005】Li金属二次電池に関する研究は、1970年代より活発化し、その実用化に対して様々な角度より研究開発がなされてきた。(例えば、Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編, Academic Press (198

3))。しかしながら、これまで検討されてきたLi金属二次電池は、Li金属またはLi合金の析出溶解反応のみを負極反応として利用してきたため、充放電時における負極の体積変化が大きいことが問題であった。負極の体積変化が大きいと、負極表面にデンドライト状の金属類が堆積し易くなり、充放電サイクル特性が極端に劣化してしまう。

【0006】最近、発明者らはLi金属の析出溶解反応を負極反応の一部に取り入れ、その他にLiイオンのドーブおよび脱ドーブ反応も積極的に負極反応に取り入れたような新しい負極反応機構を提案した。Liイオンのドーブおよび脱ドーブ反応は、析出溶解反応よりもその可逆性が格段に高い特徴を有することから、同反応と析出溶解反応とを複合化させることにより、高エネルギー密度と優れた充放電サイクル特性を兼ね備えた次世代二次電池を考案した。

【0007】電池の作動原理より、電池システムは、「負極の充放電容量が、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの電気化学的ドーブおよび脱ドーブ反応による充放電容量成分と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の電気化学的析出溶解反応による充放電容量成分の和で表されることを特徴とする非水電解質電池」と特徴付けることができる。

【0008】ここで記述した電気化学的ドーブおよび脱ドーブ反応とは、当該イオンが、そのイオン性を失うことなく電気化学的に電極へ吸蔵及び放出される反応を指す。例えばLiイオンの黒鉛へのインターカレーションや脱インターカレーション反応、またLiイオンのアモルファス炭素内への吸蔵や放出等が相当する。

【0009】上記負極の具体的例として、発明者らはLiイオンを電気化学的ドーブおよび脱ドーブ反応することが可能な黒鉛表面においてLi金属の析出溶解反応を実現することにより、高容量を有する新規な負極材料が得られることを実証した。

【0010】本明細書では、前記の黒鉛のような金属の析出溶解反応の基板となり、且つそれ自身も電気化学的ドーブおよび脱ドーブ反応を有するような材料を「負極母材」と定義する。また、本発明の「負極活物質」とは、析出溶解する金属類と、負極母材の両者を指すものとする。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような新規な充放電反応様式を有する負極材料の実用化に向けて鋭意検討した結果、本発明者は同負極材料の充放電容量が充放電サイクルを繰り返すことにより比較的劣化し易いことを明らかにした。充放電サイクル経過時に容量劣化し易い負極材料を使用すると、これを用いた二次電池も充放電操作を繰り返した場合の容量劣化が大きくなり易く、実用化が非常に困難となる。

【0012】発明者らは、同負極材料のサイクル経過時

における容量劣化現象の原因を様々な角度より解析した結果、容量劣化現象の主要因が、充電時に発生する負極活物質の集電体からの剥離現象であり、これが電池の内部抵抗の増大化を誘発していることを突き止めた。

【0013】以下、Li金属が負極母材となる黒鉛上に析出するような充電反応様式を例に、サイクル劣化現象の詳細を説明する。

【0014】負極材料には、「黒鉛粒子同士間の接着界面」と「黒鉛粒子と集電体間の接着界面」が存在し、同負極を充電した場合は、それぞれの接着界面にLi金属が析出することになる。そのような状況下において、一定量を超えた量のLi金属が界面付近に析出すると、同析出による接着界面の破壊が生じ易くなり、結果的に負極材料の集電性能の劣化が発生する。発生した集電性能の劣化は、充放電反応時の分極現象の増大化を助長し、これにより正負極表面では、非水電解質の化学的劣化が加速されることで、電他の極端な容量劣化が発生していることを明らかにした。

【0015】すなわち、発明者らは、これら負極材料における界面破壊から電解質材料の化学的劣化までの一連の現象が、上記負極材料を採用した二次電池における充放電容量のサイクル劣化の主要因であることを突き止めた。

【0016】本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、負極材料における界面破壊を抑えた負極、及び上記負極を用いることにより、充放電容量のサイクル劣化を抑えた非水電解質電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の負極は、負極活物質を含有し、その容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される負極であって、上記負極は、珪素又は珪素化合物を含有していることを特徴とする。

【0018】上述したような本発明に係る負極では、珪素又は珪素化合物を含有しているため、負極材料間における界面破壊が抑えられる。

【0019】また、本発明の非水電解質電池は、負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセパレータとを備え、上記負極の容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される非水電解質電池であって、上記負極は、珪素又は珪素化合物を含有していることを特徴とする。

【0020】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、珪素又は珪素化合物を含有しているため、負極材料間における界面破壊が抑えられる。これにより、この非水電解質電池では、負極材料間における界面破壊に

起因する充放電容量のサイクル劣化が抑えられる。

【0021】また、本発明の非水電解質電池は、負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセパレータとを備え、当該負極は軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱することが可能な負極材料を含むとともに、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において当該負極に当該軽金属が析出している非水電解質電池であって、上記負極は、珪素又は珪素化合物を含有していることを特徴とする。

10 【0022】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、上述したような本発明に係る非水電解質電池では、珪素又は珪素化合物を含有しているため、負極材料間における界面破壊が抑えられる。これにより、この非水電解質電池では、負極材料間における界面破壊に起因する充放電容量のサイクル劣化が抑えられる。

【0023】また、本発明の負極の製造方法は、負極活物質を含有し、その容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される負極の製造方法であって、珪素又は珪素化合物を添加することを特徴とする。

【0024】上述したような本発明に係る負極の製造方法では、珪素又は珪素化合物を添加しているため、負極材料間における界面破壊が抑えられた負極が得られる。

【0025】本発明の非水電解質電池の製造方法は、負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセパレータとを備え、上記負極の容量が、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される非水電解質電池の製造方法であって、上記負極に、珪素又は珪素化合物を添加することを特徴とする。

【0026】上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、珪素又は珪素化合物を添加しているため、負極材料間における界面破壊が抑えられた負極が得られる。そしてそのような負極を用いることで、負極材料間における界面破壊に起因する充放電容量のサイクル劣化が抑えられた非水電解質電池が得られる。

【0027】また、本発明の非水電解質電池の製造方法は、負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、電解質と、微多孔性膜からなるセパレータとを備え、当該負極は軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱することが可能な負極材料を含むとともに、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において当該負極に当該軽金属が析出している非水電解質電池の製造方法であって、上記負極に、珪素又は珪素化合物を添加することを特徴とする。

【0028】上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、珪素又は珪素化合物を添加しているため、負極材料間における界面破壊が抑えられた負極が

得られる。そしてそのような負極を用いることで、負極材料間における界面破壊に起因する充放電容量のサイクル劣化が抑えられた非水電解質電池が得られる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解質電池の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0030】本発明を適用した非水電解質電池では、充電の過程において、開回路電圧（電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極に軽金属が析出し始めるようになっている。すなわち、この非水電解質電池では、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極に軽金属が析出しており、負極の容量は、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱する際に得られる容量成分と、軽金属が析出及び溶解する際に得られる容量成分との和で表される。すなわち、この非水電解質電池では、充電の過程において、開回路電圧（電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極に軽金属が析出し始めるようになっている。なお、詳細については後述する。

【0031】以下に、軽金属としてリチウムを用いた非水電解質二次電池の一構成例を、図1に示す。本発明を適用した非水電解質二次電池1は、略中空円筒状の電池缶2の内部に、帯状の正極3と帯状の負極4とがセパレータ5を介して巻回された巻回電極体を有している。電池缶2は、例えば、ニッケルがめっきされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶2の内部には、巻回電極体を挟むように巻回電極体の周面に対して垂直に一对の絶縁板6、7がそれぞれ配置されている。

【0032】電池缶2の開放端部には、電池蓋8と、この電池蓋8の内側に設けられた安全弁機構9及び熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient；以下、PTC素子と称する。）10とが、ガスケット11を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶2の内部は密閉されている。電池蓋8は、例えば、電池缶2と同様の材料により構成されている。安全弁機構9は、PTC素子10を介して電池蓋8と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱等により電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板が反転して電池蓋8と巻回電極体との電気的接続を切断するようになっている。PTC素子10は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止する、いわゆる温度ヒューズ機能を備えている。ガスケット11は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0033】巻回電極体は、例えばセンターピン12を中心にして巻回されている。巻回電極体の正極3にはアルミニウム等よりなる正極リード13が接続されており、負極4にはニッケル等よりなる負極リード14が接続されている。正極リード13は安全弁機構9に溶接さ

れることにより電池蓋8と電気的に接続されており、負極リード14は電池缶2に溶接され電気的に接続されている。また、正極3と負極4との間のセパレータ5には、電解液が含浸されている。

【0034】正極3は、例えば、正極合剤層3aと、正極集電体3bとを有している。正極集電体3bは、例えばアルミニウム（Al）箔等の金属箔により構成されている。正極合剤層3aは、例えば、正極活物質と、グラファイト等の導電剤と、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤とを含有して構成されている。

【0035】正極活物質としては、軽金属であるリチウムを含有する化合物、例えばリチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、正極活物質として Li_xMO_2 を主体とするリチウム複合酸化物を含んでいることが好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）、バナジウム（V）及びチタン（Ti）のうちの少なくとも1種が好ましい。また、xは、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （但し、これらの式中 $x \geq 1$ 、 $0 < y < 1$ である）等が挙げられる。また、リチウム複合酸化物としてスピネル構造を有する $Li_xMn_2O_4$ 、オリビン構造を有する Li_xFePO_4 を用いることも可能である。

【0036】なお、このようなリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉砕した後、酸素雰囲気中において600～1000℃の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

【0037】正極合剤層3aは、また、充放電容量を大きくするという見地からいうと、定常状態（例えば5回程度充放電を繰り返した後）において、負極活物質1gあたり280mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含んでいることが好ましい。また、350mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含んでいればより好ましい。但し、このリチウムは必ずしも正極合剤層3a、すなわち正極3から全て供給される必要はなく、電池内全体において存在するようにしてもよい。例えば、負極4にリチウム金属等を貼り合わせることで電池内のリチウムを補充することも可能である。なお、電池内のリチウム量は、電池の放電容量を測定することにより定量される。

【0038】正極合剤層3aは、更に、例えば、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）等の炭酸金属塩を含有してい

もよい。このように炭酸金属塩を含むようにすれば、サイクル特性を更に向上させることができ好ましい。これは、正極3において炭酸金属塩が一部分解し、負極4に安定な被膜を形成するためであると考えられる。

【0039】負極4は、例えば、負極合剤層4aと、負極集電体4bとを有している。負極合剤層4aは、例えば、負極活物質として、軽金属をイオン状態で吸蔵及び離脱することが可能な負極材料を含んで構成されている。

【0040】ここで、具体的な軽金属としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、又はそれらを含む合金が挙げられる。中でも、既存のリチウムイオン二次電池との互換性を確保する観点から、軽金属としてリチウム又はリチウムを含む合金を用いることが好ましい。

【0041】また、リチウムと合金を形成可能な元素としては、アルミニウム(Al)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)等が挙げられる。

【0042】なお、軽金属をイオン状態で吸蔵というのは、例えば黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインタカレーション反応に代表されるように、軽金属がイオン状態で存在するものをいい、軽金属の金属状態による析出とは異なる概念である。以下の説明では、説明を簡素化するために、軽金属であるリチウムをイオン状態で吸蔵及び離脱することを、単に軽金属を吸蔵及び離脱と表現する場合もある。このような負極材料としては、例えば、炭素材料、金属化合物、 LiN_3 等のリチウム窒化物、あるいは高分子材料が挙げられ、これらのうちのいずれか1種又は2種以上が混合して用いられている。

【0043】特に、具体的には後述するが、本発明に係る非水電解質電池では、負極中に、珪素又は珪素化合物を含有している。

【0044】負極材料構成に珪素又は珪素化合物を混合することにより、充放電反応時に発生する負極活物質同士または、負極活物質と負極集電体間の剥離現象を効果的に抑制することが可能となり、サイクル経過による放電容量の劣化を抑制することができる。

【0045】このような、負極中に含有される珪素化合物として具体的には、例えば SiO_2 、 Mg_2Si 、 SiF_4 、その他Siを含む無機化合物又は有機化合物等が挙げられる。

【0046】また、珪素又は珪素化合物の含有量としては、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲であることが好ましい。珪素又は珪素化合物の含有比率が1%未満の場合は、負極活物質同士または、負極活物質と負極集電体間の剥離現象を抑制する作用が弱く、容量劣化抑制という本発明の効果が十分に得られな

い。また、珪素又は珪素化合物の混合比率が50%を超えると、特に珪素化合物を混合した場合に、混合率の増加に伴い負極の初回充放電効率値の低下を引き起こしてしまう。

【0047】従って、珪素又は珪素化合物の含有比率を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲とすることで、初回充放電効率値の低下を引き起こすことなく、負極活物質同士または、負極活物質と負極集電体間の剥離現象を抑制して、容量劣化を効果的に抑えることができる。

【0048】また、粒形状の珪素又は珪素化合物を使用する場合には、混合する相手材料と同等程度の粒径のものを利用することが望ましい。通常、黒鉛などは平均粒径が $35\mu m$ 程度のものを利用することが多く、このような場合は珪素又は珪素化合物の粒径は $35\mu m$ 前後に粉碎したのものを利用する方がよい。その他、例えば繊維形状を有する珪素化合物を使用した方が、電極製造方法等のプロセス工程上効率的である場合は、その粒子形状は上記の例に制限されない。

【0049】炭素材料としては、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭等が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークス等がある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素又は易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。また、金属化合物としては、 $SnSiO_3$ 、あるいは SnO_2 等の酸化物等や、 Mg_2Si 等のSi、Sn、Mg、Cu、Pb、Cd等の元素を含む化合物が挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロール等が挙げられる。

【0050】このような負極材料としては、充放電電位が比較的リチウム金属に近いものが好ましい。負極4の充放電電位が低いほど電池の高エネルギー密度化が容易となるからである。中でも炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。

【0051】黒鉛としては、例えば、真密度が $2.10g/cm^3$ 以上のものが好ましく、 $2.18g/cm^3$ 以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには(002)面のC軸結晶子厚みが14.0nm以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔が0.340nm未満であることが好ましく、0.335nm以上0.337nm以下の範囲内で

あればより好ましい。

【0052】黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素(N_2)等の不活性ガス気流中において $300^\circ C \sim 700^\circ C$ で炭化し、毎分 $1^\circ C \sim 100^\circ C$ の速度で $900^\circ C \sim 1500^\circ C$ まで昇温してこの温度を0時間～30時間程度保持し仮焼すると共に、 $2000^\circ C$ 以上、好ましくは $2500^\circ C$ 以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

【0053】出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油等を高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルト等を蒸留(真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート又は3, 5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高 $400^\circ C$ 程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約 $500^\circ C$ 以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる(液相炭素化過程)。

【0054】有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体(例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド)、又はそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物あるいはその誘導体、又はそれらの混合物を用いることもできる。

【0055】上述したような有機材料を出発原料として人造黒鉛を生成するには、例えば、上記有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、 $300^\circ C \sim 700^\circ C$ の温度で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分 $1^\circ C \sim 100^\circ C$ 、到達温度 $900^\circ C \sim 1500^\circ C$ 、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で仮焼し、さらに温度 $2000^\circ C$ 以上、好ましくは $2500^\circ C$ 以上で熱処理する。但し、場合によっては炭化や仮焼操作は省略してもよい。そして、生成された黒鉛材料は分級あるいは粉碎・分級して負極材料に供される。

【0056】なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、高密度及び破壊強度の高い黒鉛

粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

【0057】例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を $1000^\circ C$ 以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー(コークス)とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵及び離脱反応が進行し易しくなると共に、工業的に処理効率が高いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いてもよい。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

【0058】また、難黒鉛化性炭素としては、(002)面の面間隔が 0.37 nm 以上、真密度が 1.70 g/cm^3 未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis: DTA)において $700^\circ C$ 以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【0059】このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を $1200^\circ C$ 程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。

【0060】出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、又はこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレン等の共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。

【0061】熱処理は、例えば、必要に応じて $300^\circ C \sim 700^\circ C$ で炭化した(固相炭素化過程)のち、毎分 $1^\circ C \sim 100^\circ C$ の速度で $900^\circ C \sim 1300^\circ C$ まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間に行ってもよい。

【0062】更に、水素原子(H)と炭素原子(C)との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素(O)を含む官能基を導入(いわゆる酸素架橋)させた化合物を用いることもできる。

【0063】石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油等を高温で熱分解することにより得られるタール類、又はアスファルト等を、蒸留

10

20

30

40

50

(真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)、熱重合、抽出あるいは化学重合することにより得られる。

【0064】また、酸素架橋形成方法としては、例えば、硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液と石油ビッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素等の酸化性ガスと石油ビッチとを反応させる乾式法、又は硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬と石油ビッチとを反応させる方法を用いることができる。

【0065】この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい(特開平3-252053号公報参照)。酸素の含有率は、最終的に得られる炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において、難黒鉛化性炭素に上述したような(002)面間隔が0.37nm以上、真密度が1.70g/cm³空気気流中での示差熱分析(DTA)において700℃以上に発熱ピークを有さないといった物性パラメータを付与することができ、負極の容量を向上させることができる。

【0066】なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、他のあらゆる有機材料、すなわち酸素架橋処理等により固相炭化過程を経て難黒鉛化炭素材料となり得るものであればよい。

【0067】難黒鉛化炭素材料としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン(P)と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

【0068】ちなみに、本実施の形態において、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料には、リチウムが析出及び溶解することにより負極活物質として機能するリチウム金属及びリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金を含まない。但し、この二次電池では、負極合剤層4aに負極活物質としてリチウム金属あるいはリチウム合金を含んでもよく、また、図示しないが、負極合剤層4aとは別に、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる金属層を負極4に有していてもよい。

【0069】負極合剤層4aは、また、例えば、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤を含んで構成されていてもよい。負極集電体4bは、例えば、銅(Cu)箔等の金属箔により構成されている。

【0070】セパレータ5は、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ電解液中のリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ5は、微少な孔を多数有する微多孔性膜からなる。ここで、微多孔性膜とは、孔の平均孔径が5μm以下のものを指すこととする。

【0071】セパレータ5の材料としては、従来の電池に使用されてきたものを利用することが可能である。そのなかでも、ショート防止効果に優れ、且つシャット

ダウン効果による電池の安全性向上が可能なポリオレフィン製微孔性フィルムを使用することが特に好ましい。

【0072】以下にシャットダウン機能を有するポリオレフィン製微多孔性膜の製法の一例を示す。

【0073】まず、熔融状態のポリオレフィン組成物を含有する押出機の途中に、熔融状態で液状の低揮発性溶媒(ポリオレフィン組成物に対して良溶媒)を供給し、混練することにより、均一な濃度のポリオレフィン組成物の高濃度溶液を調製する。

【0074】次に、上記低揮発性溶媒としては、例えばノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、流動パラフィン等の低揮発性脂肪族または環式の炭化水素等を使用することができる。

【0075】ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100重量%として、ポリオレフィン組成物が10重量%以上、80重量%以下の範囲であることが好ましい。ポリオレフィン組成物の割合が10重量%未満では、ダイス出口で膨潤やネックインが大きくなり過ぎ、シート成形が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物の割合が80重量%以上を越えると、均一溶液の調製が困難となる。従って、ポリオレフィン組成物の配合割合を10重量%以上、80重量%以下の範囲とすることで、均一溶液の調製が容易になるとともに、ダイス出口での膨潤やネックインが少なくなり、シート成形が容易になる。なお、ポリオレフィン組成物のより好ましい配合割合は、15重量%以上、70重量%以下の範囲である。

【0076】次に、このポリオレフィン組成物の加熱溶液をダイスより押し出して成型するが、シートダイスの場合のギャップは、通常0.1mm以上、5mm以下の範囲とすることが望ましい。また、押出温度は140℃以上、250℃以下の範囲であり、押出速度は2cm/分以上、30cm/分以下の範囲にあることが望ましい。

【0077】このようにしてダイスから押し出したポリオレフィン組成物溶液のシートを冷却して、ゲル状シートを得る。冷却は少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1以上、10以下、好ましくは1以上、5以下の引取比で引き取ってもよい。引取比が10以上となるとネックインが大きくなり、また延伸に破断を起こし易くなり好ましくない。

【0078】そして、このゲル状シートを加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延法若しくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で延伸する。二軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二次延伸が好ましい。

【0079】延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点+10℃以下程度、好ましくは結晶分散温度から融点未満の範囲である。延伸温度が上記+10℃を越える場合は、樹脂の熔融により延伸による効果的な分子鎖配向ができないため好ましくない。また延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸工程において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0080】次に、得られた延伸膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、3フッ化エタン等のフッ化炭素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いる。これらのものは、ポリオレフィン組成物の溶解に用いた低揮発性溶媒に応じて適宜選択し、単独若しくは混合して用いる。洗浄方法は、揮発性溶剤に浸漬し抽出する方法、揮発溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0081】上記の洗浄は、延伸フィルム中の残留低揮発性溶媒が1重量部未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶媒の乾燥方法は、加熱乾燥、風乾等の方法で行うことができる。以上の工程を経ることで、セバレータ5を得ることができる。

【0082】このようなセバレータ5は、100℃以上、160℃以下の電池温度範囲でシャットダウン効果を有することが好ましい。電池温度が100℃以上、160℃以下の範囲でシャットダウン効果を得るためには、微孔性膜を構成する材料の融点が、その温度領域内に存在することが必要である。また、セバレータは電極間に設置されることから、電気化学的安定性にも富むことが要求される。この条件を満足する材料としては、ポリオレフィン製高分子が代表的であり、特にポリエチレンを使用することが望ましい。その他、ポリプロピレンなども使用することが可能である。この他にも、非水電解質に対する化学的安定性を備えた樹脂であれば、上記ポリエチレンやポリプロピレンと共重合化させたり、またはブレンド化することや、ポリエチレンとポリプロピレンからなるセバレータを複数枚積層して用いることもできる。

【0083】また、セバレータ5の厚みは、5μm以上、50μm以下の範囲であることが好ましい。また、セバレータ全体積中における空隙体積の比率を表す空隙率は、20%以上、60%以下の範囲であることが望ましい。以上の条件に合致するセバレータ5を採用することにより、製造歩留まり、出力特性、サイクル特性、安全性に優れた非水電解質電池を得ることが可能となる。

【0084】電解液は、非水溶媒に電解質塩としてリチウム塩を溶解させたものである。非水溶媒というのは、例えば、25℃における固有粘度が10.0mPa・s以下の非水化合物をいう。この非水溶媒は、例えば、エ

チレンカーボネート(ethylene carbonate; EC)及びプロピレンカーボネート(propylene carbonate; PC)のうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。これにより、サイクル特性を向上させることができる。特に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを混合して用いるようにすれば、よりサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

【0085】但し、負極4に黒鉛を用いる場合には、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートの濃度を30質量%未満とすることが好ましい。プロピレンカーボネートは黒鉛に対して比較的高い反応性を有しているため、プロピレンカーボネートの濃度が高すぎると特性が劣化してしまう虞がある。非水溶媒にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを含む場合には、非水溶媒におけるプロピレンカーボネートに対するエチレンカーボネートの混合質量比(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート)、すなわちエチレンカーボネートの含有率をプロピレンカーボネートの含有率で割った値を0.5以上とすることが好ましい。

【0086】非水溶媒は、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate; DMC)、エチルメチルカーボネート(ethyl methyl carbonate; EMC)あるいはメチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステルを少なくとも1種含んでいることが好ましい。これにより、サイクル特性をより向上させることができる。

【0087】非水溶媒は、更に、2,4-ジフルオロアニソール(difluoro anisole; DFA)及びビニレンカーボネート(vinylene carbonate; VC)のうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。2,4-ジフルオロアニソールは放電容量を改善することができ、ビニレンカーボネートはサイクル特性をより向上させることができる。特に、これらを混合して用いれば、放電容量及びサイクル特性を共に向上させることができるのでより好ましい。

【0088】非水溶媒における2,4-ジフルオロアニソールの濃度は、例えば、15質量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎると放電容量の改善が不十分となる虞がある。非水溶媒におけるビニレンカーボネートの濃度は、例えば、15質量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎるとサイクル特性の向上が不十分となる虞がある。

【0089】更に、非水溶媒は、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、これら化合物の水素基の一部又は全部をフッ素基で置換したもの、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メ

トキシプロピロニトリル、N、N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N、N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチル等のいずれか1種又は2種以上を含んでいてもよい。

【0090】リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl あるいは LiBr が適当であり、これらのうちのいずれか1種又は2種以上が混合して用いられている。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。なお、リチウム塩の非水溶媒に対する濃度は特に限定されないが、 0.1mol/dm^3 以上、 5.0mol/dm^3 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 0.5mol/dm^3 以上、 3.0mol/dm^3 以下の範囲内である。このような濃度範囲において電解液のイオン伝導度を高くすることができる。

【0091】このような構成を有する非水電解質二次電池1はつぎのように作用する。

【0092】この非水電解質二次電池1では、充電を行うと、正極合剤層3aに含まれる正極活物質からリチウムイオンが離脱し、電解液を介してセパレータ5を通過して、まず、負極合剤層4aに含まれるリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。具体的には、電極材料にもよるが、開回路電圧として0V以上4.2V以下の範囲内のいずれかの時点で、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、開回路電圧として例えば4.2Vとなる時点、すなわち充電を終了するまで、負極4にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層4aの外観は、例えばリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料として炭素材料を用いる場合等、黒色から金色、更に銀色へと変化する。

【0093】次いで、放電を行うと、まず、負極4に析出したリチウム金属がイオンとなって溶解し、電解液を介してセパレータ5を通過して、正極合剤層3aに含まれる正極活物質に吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層4a中のリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料に吸蔵されたイオン状のリチウムが離脱し、正極活物質に吸蔵される。

【0094】ここにおいて過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、

日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の1つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（SBA G1101）の6ページに記載され定義される、「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この非水電解質二次電池1では、例えば開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となり、開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

【0095】よって、完全充電状態において負極4（具体的にはリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料）を例えばLi多核種核磁気共鳴分光法により測定すると、リチウムイオンに帰属されるピークと、リチウム金属に帰属されるピークとが得られる。これに対して、完全放電状態においては、リチウムイオンに帰属されるピークは得られるが、リチウム金属に帰属されるピークは消失している。なお、完全放電というのは、負極4から正極3への電極反応種（本実施の形態ではリチウムイオン）の供給がなくなった場合に相当する。例えば、本実施の形態における非水電解質二次電池1又はリチウムイオン二次電池の場合には、開回路電圧が2.75Vに達した時点で「完全放電された」と見なすことができる。

【0096】これにより、この非水電解質二次電池1では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、充放電サイクル特性及び急速充電特性を向上させることができるようになっている。これは、負極4にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

【0097】第1に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この非水電解質二次電池1ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出及び溶解に伴う体積変化が大きく、それも充放電サイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この非水電解質二次電池1ではリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が小さいことである。第3に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出量及び溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この非水電解質二次電池1ではリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵及び離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量

が大きいわりにはリチウム金属の析出量及び溶解量が小さいことである。第4に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまうので充放電サイクル特性が更に劣化してしまうが、この非水電解質二次電池1では充電初期においてはリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

【0098】これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極4に析出するリチウムの最大析出容量は、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上、3.0倍以下であることが好ましい。リチウムの析出量が多すぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少なすぎると充電容量を十分に大きくすることができない虞がある。また、例えば、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150mAh/g以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵及び離脱能力が大きいほどリチウムの析出量は相対的に少なくなる。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について0Vまで定電流・定電圧法で充電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で10時間以上かけて2.5Vまで放電した時の電気量から求められる。

【0099】更に、例えば、リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料を含む負極合剤層4aの正極3との対向方向における厚さは、10μm以上、300μm以下であることが好ましい。負極合剤層4aが厚すぎると厚さ方向において負極材料に析出するリチウムの量が不均一となり、充放電サイクル特性が劣化してしまうと共に、薄すぎると相対的にリチウムの析出量が多くなるので、従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまう虞がある。加えて、例えば、負極4が負極活物質としてリチウム金属あるいはリチウム合金等のリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料以外の材料を含む場合には、負極活物質におけるリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の割合は、50質量%以上であることが好ましい。リチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の割合が少ないと、従来のリチウム二次電池の問題を十分に改善できない虞がある。

【0100】よって、この非水電解質二次電池1では、充電初期においてリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料にリチウムを吸蔵し、開回路電圧が過充電電圧よりも低い充電途中からリチウムを吸蔵及び離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出するので、従来のいわゆるリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池の両方の特性が得られる。すなわち、高いエネルギー密度が得られると共に、充放電サイクル特性及び急速充電特性が改善される。

【0101】ところで、上述したような非水電解質二次電池の負極において、負極材料には、「黒鉛粒子同士間の接着界面」と「黒鉛粒子と集電体間の接着界面」が存在し、同負極を充電した場合は、それぞれの接着界面にLi金属が析出することになる。そのような状況下において、一定量を超えた量のLi金属が界面付近に析出すると、同析出による接着界面の破壊が生じ易くなり、結果的に負極材料の集電性能の劣化が発生する。発生した集電性能の劣化は、充放電反応時の分極現象の増大化を助長し、これにより正負極表面では、非水電解質の化学的劣化が加速されることで、電他の極端な容量劣化が発生していることを明らかにした。

【0102】すなわち、発明者らは、これら界面破壊から電解質材料の化学的劣化までの一連の現象が、本発明の負極材料を採用した二次電池における充放電容量のサイクル劣化の主要因であることを突き止めた。

【0103】そして、本発明者らは、先に述べた容量劣化メカニズムを考慮し、その改善方法について鋭意検討した結果、発明者は、負極母材の一部に珪素化合物を一定量以下の比率で混合することにより、同負極容量のサイクル劣化を改善可能であることを見出した。

【0104】珪素粉やその化合物を負極材料として利用する試みについては、既に特開平7-29602号公報や特許公報第2948205号において公知とされている。実験の結果、確かにこれらの材料は比較的充放電サイクル数が浅い範囲においては、黒鉛材料よりも高い充放電容量を示すが、いずれも初回の充放電容量比が極端に低いことや、充放電サイクル時の容量劣化が大きいことが判明した。これらの解決は、現在でも同様な負極材料を用いた二次電池を実用化する上で大きな技術的課題の一つとなっている。

【0105】本発明では、上記のような特徴を有する珪素粉や珪素化合物を、充放電容量がアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの電気化学的ドーブおよび脱ドーブ反応による充放電容量成分と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の電気化学的析出溶解反応による充放電容量成分の和で表されることを特徴とする負極材料へ、適切量混合することにより、初回の充放電容量比を損なわせることなく、充放電サイクル特性を大幅に改善できることを可能とした。

【0106】特に、本発明に係る非水電解質電池では、負極中に、珪素又は珪素化合物を含有している。

【0107】負極材料構成に珪素又は珪素化合物を混合することにより、充放電反応時に発生する負極活物質同士または、負極活物質と負極集電体間の剥離現象を効果的に抑制することが可能となり、サイクル経過による放電容量の劣化を抑制することができる。

【0108】このような、負極中に含有される珪素化合物として具体的には、例えばSiO₂、Mg₂Si、SiF₄、その他Siを含む無機化合物又は有機化合物等

が挙げられる。

【0109】また、珪素又は珪素化合物の含有量としては、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲であることが好ましい。珪素又は珪素化合物の含有比率が1%未満の場合は、負極活物質同士または、負極活物質と負極集電体間の剥離現象を抑制する作用が弱く、容量劣化抑制という本発明の効果が十分に得られない。また、珪素又は珪素化合物の混合比率が50%を越えると、特に珪素化合物を混合した場合に、混合率の増加に伴い負極の初回充放電効率値の低下を引き起こしてしまう。

【0110】従って、珪素又は珪素化合物の含有比率を、充電前の負極総重量に対して1%以上、50%以下の範囲とすることで、初回充放電効率値の低下を引き起こすことなく、負極活物質同士または、負極活物質と負極集電体間の剥離現象を抑制して、容量劣化を効果的に抑えることができる。

【0111】また、粒形状の珪素又は珪素化合物を使用する場合には、混合する相手材料と同等程度の粒径のものを利用することが望ましい。通常、黒鉛などは平均粒径が35 μ m程度のものを利用することが多く、このような場合は珪素又は珪素化合物の粒径は35 μ m前後に粉碎したのものを利用する方がよい。その他、例えば繊維形状を有する珪素化合物を使用した方が、電極製造方法等のプロセス工程上効率的である場合は、その粒子形状は上記の例に制限されない。

【0112】そして、このような非水電解液電池1は、つぎのようにして製造される。

【0113】正極は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0114】負極は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0115】以上のようにして得られる正極と、負極とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0116】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リードの一端を負極に圧着させ、他端を電池缶に溶接する。これにより、電池缶は負極と導通をもつこととなり、非水電解液電池の外部負極とな

る。また、正極の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リードの一端を正極に取り付け、他端を電流遮断用薄板を介して電池蓋と電気的に接続する。この電流遮断用薄板は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋は正極と導通をもつこととなり、非水電解液電池の外部正極となる。

【0117】次に、この電池缶の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。

【0118】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより電池蓋が固定されて円筒型の非水電解液電池が作製される。

【0119】なお、この非水電解液電池においては、図1に示すように、負極リード及び正極リードに接続するセンターピンが設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子が設けられている。

【0120】なお、上述の説明では、円筒型の非水電解質二次電池を例に挙げたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば円筒型、角型、ボタン型等、種々の形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

【0121】また、上述した実施の形態では、非水電解質として電解質塩を非水溶媒に溶解してなる非水電解液を用いた場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、電解質塩と膨潤溶媒とマトリクス高分子とからなるゲル電解質、イオン伝導性高分子と電解質塩とを複合化させてなる高分子固体電解質、イオン伝導性無機セラミック、ガラス、イオン性結晶等を主成分とする無機固体電解質と非水電解液とを混合してなる非水電解質材料等を用いた場合にも適用可能である。

【0122】例えば非水電解質としてゲル電解質を用いる場合、ゲル電解質のイオン伝導度が1mS/cm以上であれば、ゲル電解質の組成及びゲル電解質を構成するマトリクス高分子の構造はいかなるものであっても構わない。

【0123】具体的なマトリクス高分子としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート等を用いることが可能である。特に電気化学的な安定性を考慮すると、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサライド等を用いること

が好ましい。

【0124】ゲル電解質を作製するために必要なマトリクス高分子の重量は、マトリクス高分子と非水電解液との相溶性により異なることから一概に規定することは困難であるが、非水電解液に対して5重量%～50重量%とすることが好ましい。

【0125】

【実施例】つぎに、本発明の効果を確認すべく行った実施例及び比較例について説明する。なお、以下に示す例では、具体的な化合物名や数値を挙げて説明しているが、本発明はこれらに限定されるものではないことはいふまでもない。

【0126】まず、以下に示す実施例1～実施例4及び比較例1～比較例3では、コイン型非水電解質電池を作製し、その特性を評価した。

【0127】〈実施例1〉粒状黒鉛に珪素粉を混合した負極母材を用いることにより負極を作製した。

【0128】まず、充電前の負極総重量において、平均粒径15 μ mの粒状黒鉛粉末を89重量%と、平均粒径30 μ mの珪素粉を1重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量%とを混合して負極合剤を調製し、これを溶剤である1-メチル2-ピロリドンに分散させることでペースト状の負極合剤スラリーを得た。これを負極合剤スラリーAとする。

【0129】次に、負極集電体として厚さ10 μ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体の片面に上記負極合剤スラリーAを均一に塗布、乾燥させた後、加熱プレス処理することにより、総厚みが50 μ mの帯状負極を作製した。

【0130】さらにこれを直径15mmの円状に切り出すことで、コイン型セル評価用の負極Aを作製した。

【0131】そして、負極の充放電曲線および容量を評価するために、図2に示すようなコイン型非水電解質電池20を作製した。

【0132】まず非水電解液は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとが体積比で1:0.5:2の割合で混合されてなる溶媒に、LiPF₆を1.5重量モル%濃度となるように溶解させて調製した。

【0133】そして、負極21として、上述のようにして得られた負極Aをステンレス鋼からなる負極缶22に収容した。また、正極23として、上記負極21の充放電容量よりも過剰な充放電容量を有するLi金属板を、ステンレス鋼からなる正極缶24に収容した。そして、負極と正極との間に、厚みが25 μ m、空孔が40%のポリエチレン製多孔性膜からなるセパレータ25を配した。

【0134】最後に、負極缶22及び正極缶24内に非水電解液を注入し、ポリプロピレン製樹脂からなる絶縁ガasket 26を介して負極缶と正極缶とをかしめて固

定することにより、直径が20mm、高さが2.5mmのコイン型非水電解質電池20を完成させた。

【0135】〈実施例2〉まず、充電前の負極総重量において、平均粒径15 μ mの粒状黒鉛粉末を85重量%と、平均粒径30 μ mの珪素粉を5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量%とを混合して負極合剤を調製し、これを溶剤である1-メチル2-ピロリドンに分散させることでペースト状の負極合剤スラリーを得た。これを負極合剤スラリーBとする。

【0136】次に、負極集電体として厚さ10 μ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体の片面に上記負極合剤スラリーBを均一に塗布、乾燥させた後、加熱プレス処理することにより、総厚みが50 μ mの帯状負極を作製した。これを負極Bとする。

【0137】そして、負極Bを用いて、実施例1と同様にしてコイン型非水電解質電池を作製した。

【0138】〈実施例3〉まず、充電前の負極総重量において、平均粒径15 μ mの粒状黒鉛粉末を40重量%と、平均粒径30 μ mの珪素粉を50重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量%とを混合して負極合剤を調製し、これを溶剤である1-メチル2-ピロリドンに分散させることでペースト状の負極合剤スラリーを得た。これを負極合剤Cとする。

【0139】次に、負極集電体として厚さ10 μ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体の片面に上記負極合剤スラリーCを均一に塗布、乾燥させた後、加熱プレス処理することにより、総厚みが50 μ mの帯状負極を作製した。これを負極Cとする。

【0140】そして、負極Cを用いて、実施例1と同様にしてコイン型非水電解質電池を作製した。

【0141】〈実施例4〉まず、充電前の負極総重量において、平均粒径15 μ mの粒状黒鉛粉末を40重量%と、平均粒径30 μ mの酸化珪素粉を50重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量%とを混合して負極合剤を調製し、これを溶剤である1-メチル2-ピロリドンに分散させることでペースト状の負極合剤スラリーを得た。これを負極合剤スラリーDとする。

【0142】次に、負極集電体として厚さ10 μ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体の片面に上記負極合剤スラリーDを均一に塗布、乾燥させた後、加熱プレス処理することにより、総厚みが50 μ mの帯状負極を作製した。これを負極Dとする。

【0143】そして、負極Dを用いて、実施例1と同様にしてコイン型非水電解質電池を作製した。

【0144】〈比較例1〉まず、充電前の負極総重量において、平均粒径15 μ mの粒状黒鉛粉末を90重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量%とを混合して負極合剤を調製し、これを溶剤である1-メチル2-ピロリドンに分散させることでペースト状の負極合剤スラリーを得た。これを負極合剤スラリーEと

する。

〔0145〕次に、負極集電体として厚さ10 μ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体の片面に上記負極合剤スラリーEを均一に塗布、乾燥させた後、加熱プレス処理することにより、総厚みが50 μ mの帯状負極を作製した。これを負極Eとする。

〔0146〕そして、負極Eを用いて、実施例1と同様にしてコイン型非水電解質電池を作製した。

〔0147〕〔比較例2〕まず、充電前の負極総重量において、平均粒径30 μ mの珪素粉を90重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量%とを混合して負極合剤を調製し、これを溶剤である1-メチル-2-ピロリドンに分散させることでペースト状の負極合剤スラリーを得た。これを負極合剤スラリーFとする。

〔0148〕次に、負極集電体として厚さ10 μ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体の片面に上記負極合剤スラリーFを均一に塗布、乾燥させた後、加熱プレス処理することにより、総厚みが50 μ mの帯状負極を作製した。これを負極Fとする。

〔0149〕そして、負極Fを用いて、実施例1と同様にしてコイン型非水電解質電池を作製した。

〔0150〕〔比較例3〕まず、充電前の負極総重量において、平均粒径15 μ mの粒状黒鉛粉末を30重量%と、平均粒径30 μ mの珪素粉を60重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量%とを混合して負極合剤を調製し、これを溶剤である1-メチル-2-ピロリドンに分散させることでペースト状の負極合剤スラリーを得た。これを負極合剤スラリーGとする。

〔0151〕次に、負極集電体として厚さ10 μ mの帯状銅箔を用意し、この負極集電体の片面に上記負極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、加熱プレス処理することにより、総厚みが50 μ mの帯状負極を作製した。これを負極Gとする。

〔0152〕そして、負極Gを用いて、実施例1と同様にしてコイン型非水電解質電池を作製した。

〔0153〕以上のようにして作製したコイン型非水電解質電池について充放電試験を行った。

〔0154〕負極へのLiイオンのドーブ反応(充電)は、定電流方式により行った。まず、1mAで通電開始後、負極の充電容量が1000mAh/dm²に達するまで充電した。Liイオンの脱ドーブ反応(放電)も定電流方式により行った。1mAで放電開始後、端子電圧が1.5V(対Li)に達した時点で、充放電試験の1サイクルを終了とした。

〔0155〕このような条件で充放電試験を30サイクル繰返し、各サイクル時の充放電容量から算出される充放電容量比のサイクル依存性を評価することで、負極の充放電容量特性と充放電サイクル特性とを評価した。

〔0156〕作製されたコイン型非水電解質電池について、初回時及び30サイクル目における充放電容量比

(各サイクル毎の充電容量に対する放電容量の比率)を表1に示す。

〔0157〕

〔表1〕

	初回時の 充放電容量比(%)	30サイクル目の 放電容量比(%)
実施例1	90.1	96.1
実施例2	88.7	95.8
実施例3	87.3	95.4
実施例4	86.1	95.4
比較例1	89.3	80.7
比較例2	59.2	50.4
比較例3	71.5	88.1

〔0158〕表1から、実施例1で作製された負極Aについて、初回サイクル時における充放電容量比は90.1%と比較的良好な特性が得られ、さらに30サイクル時の充放電容量比は96.1%となり、優れた充放電容量特性と充放電サイクル特性が実現されていることが確認された。

〔0159〕また、負極Aの第2サイクル目の充放電曲線を図3に示す。放電曲線のA領域、B領域は、それぞれ「負極母材上に析出したLi金属の溶解反応」、「負極母材からのLiイオンの脱ドーブ(デインターカレーション反応)」に対応している。これにより、負極Aの充放電反応がLiイオンの電気化学的ドーブおよび脱ドーブ反応による充放電容量成分と、Li金属の電気化学的析出溶解反応による充放電容量成分の和で表されることが確認された。

〔0160〕また、表1から、実施例2で作製した負極Bについて、初回サイクル時における充放電容量比は88.7%と比較的良好な特性が得られ、さらに30サイクル時の充放電容量比は95.8%となり、優れた充放電容量特性と充放電サイクル特性が実現されていることが確認された。

〔0161〕また、実施例3で作製した負極Cについて、初回サイクル時における充放電容量比は87.3%と比較的良好な特性が得られ、さらに30サイクル時の充放電容量比は95.4%となり、優れた充放電容量特性と充放電サイクル特性が実現されていることが確認された。

〔0162〕また、実施例4で作製した負極Dについて、初回サイクル時における充放電容量比は86.1%と比較的良好な特性が得られ、さらに30サイクル時の充放電容量比は95.4%となり、優れた充放電容量特性と充放電サイクル特性が実現されていることが確認された。

〔0163〕一方、比較例1で作製された負極Eについては、初回サイクル時における充放電容量比は89.3%と比較的良好な特性が得られたものの、30サイクル

時の充放電容量比は80.7%と大きく低下していることが判明した。

【0164】また、負極Eの第2サイクル目の充放電曲線を図4に示す。放電曲線のA領域、B領域は、それぞれ「負極母材上に析出したLi金属の溶解反応」、「負極母材からのLiイオンの脱ドーブ（デインターカレーション反応）」に対応しており、これから負極Aの充放電反応がLiイオンの電気化学的ドーブおよび脱ドーブ反応による充放電容量成分と、Li金属の電気化学的析出溶解反応による充放電容量成分の和で表されることが確認された。

【0165】また、充放電曲線の形状について実施例1と比較すると、放電終了前付近の領域において観測されていたショルダーが比較例1では見られず、明らかに実施例1とは充放電反応が異なることが理解される。

【0166】また、比較例2で作製された負極Fについては、初回サイクル時における充放電容量比は59.2%となり、上記実施例と比較して極端に低い数値を示した。また、30サイクル時の充放電容量比も50.4%となり、充放電サイクル劣化が大きいことも確認された。

【0167】また、比較例3で作製された負極Fについては、初回サイクル時における充放電容量比は71.5%となり、比較例1よりも高い数値が得られたものの、上記実施例よりも劣る結果が得られた。同様に30サイクル時の充放電容量比も88.1%となり、比較例1よりも高い数値が得られたものの、上記実施例には劣る結果が得られた。

【0168】以上の結果から、初回時の充放電容量比が極端に低く且つ充放電容量比のサイクル劣化が大きい珪素粉やその化合物を、本発明の負極母材として適切量混合することにより、電池への応用に際して要求される初回充放電容量比を一定水準以上に保持しつつ、充放電サイクル特性を大幅に改善できることが実証された。

【0169】混合比については、充電前の負極総重量に対して珪素粉またはその化合物を1重量%以上、50重量%以下の範囲に制御することで、優れた電極特性を実現できることが明らかになった。

【0170】つぎに、以下に示す実施例5～実施例8及び比較例4～比較例6では、円筒型非水電解質電池を作製し、その特性を評価した。

【0171】〈実施例5〉まず、以下のようにして負極を作製した。

【0172】負極集電体として厚さ10μmの帯状銅箔を用意し、この負極集電体10の両面に実施例1と同様にして得られる負極合剤スラリーAを均一に塗布した後、加熱工程により溶媒を完全留去させることで電極板を得た。次工程において、同電極板を適当な温度条件で加熱プレス成型することにより、総厚みが60μmの帯状負極1を作製した。

【0173】つぎに、以下のようにして正極を作製した。

【0174】まず炭酸リチウムを0.5モルと炭酸コバルトを1モルとを混合し、この混合物を、空气中、温度900℃で5時間焼成した。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録されたLiCoO₂のピークと良く一致していた。このLiCoO₂を粉碎し、レーザ回折法で得られる累積50%粒径が15μmのLiCoO₂粉末を得た。

【0175】このLiCoO₂粉末を95重量%と、炭酸リチウム粉末を5重量%とを混合し、この混合物の94重量%と、導電剤としてアモルファス性炭素粉（ケッチェンブラック）を3重量%と結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を3重量%とを混合調製し、1-メチル、2-ピロリドンに分散させることでペースト状の正極合剤スラリーを作製した。

【0176】正極集電体11として厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔を用意し、この正極集電体の両面に上記正極合剤スラリーを均一に塗布、これを乾燥させた後、圧縮成型することで総厚みが180μmの帯状正極を作製した。

【0177】以上のようにして作製された帯状負極と帯状正極とを、図1に示したように厚さ30μmの微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセバレータを介して、負極、セバレータ、正極、セバレータの順に積層してから多数回巻回し、外径14mmのジェリーロール型電極体を作製した。

【0178】このようにして作製したジェリーロール型電極体を、ニッケルめっきが施された鉄製電池缶に収納した。

【0179】ジェリーロール型電極の上下両面に絶縁板を配設し、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電流遮断用薄板に、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接することで、ジェリーロール型電池を作製した。

【0180】非水電解質は、エチレンカーボネート（EC）が20重量%と、ジメチルカーボネート（DMC）が50重量%と、エチルメチルカーボネート（EMC）が10重量%、プロピレンカーボネート（PC）が20重量%とが混合されてなる非水溶媒に対して、LiPF₆の重量モル濃度が1.50mol/kgとなるように溶解して非水電解液を調製した。この非水電解液の電池缶への注液は、減圧方式により行った。作製した非水電解液を電池内に3.0g分注入した。

【0181】最後に、アスファルトを表面に塗布した絶縁封ロガasketを介して電池缶をかしめることで、電流遮断機構を有する安全弁装置、PTC素子並びに電池蓋を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径14mm、高さ65mmの円筒型非水電解質電池を作製した。

【0182】〈実施例6〉負極合剤スラリーとして、実

実施例2と同様にして得られる負極合剤スラリーBを用いたこと以外は、実施例5と同様にして負極を作製し、その負極を用いて実施例5と同様にして円筒型非水電解質電池を作製した。

【0183】〈実施例7〉負極合剤スラリーとして、実施例3と同様にして得られる負極合剤スラリーCを用いたこと以外は、実施例5と同様にして負極を作製し、その負極を用いて実施例5と同様にして円筒型非水電解質電池を作製した。

【0184】〈実施例8〉負極合剤スラリーとして、実施例4と同様にして得られる負極合剤スラリーDを用いたこと以外は、実施例5と同様にして負極を作製し、その負極を用いて実施例5と同様にして円筒型非水電解質電池を作製した。

【0185】〈比較例4〉負極合剤スラリーとして、比較例1と同様にして得られる負極合剤スラリーEを用いたこと以外は、実施例5と同様にして負極を作製し、その負極を用いて実施例5と同様にして円筒型非水電解質電池を作製した。

【0186】〈比較例5〉負極合剤スラリーとして、比較例2と同様にして得られる負極合剤スラリーFを用いたこと以外は、実施例5と同様にして負極を作製し、その負極を用いて実施例5と同様にして円筒型非水電解質電池を作製した。

【0187】〈比較例6〉負極合剤スラリーとして、比*

$$\text{放電容量比 (\%)} = (\text{各サイクル時の放電容量値}) / (\text{第2サイクル目の放電容量値}) \times 100 \quad (\text{式1})$$

以上のようにして作製された非水電解質電池について、
充放電容量、体積エネルギー密度および充放電サイクル
特性を表2に示す。

※30

	2サイクル目の 放電容量(mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)	100サイクル目の 放電容量比(%)
実施例5	1326	515	91.3
実施例6	1351	521	91.1
実施例7	1342	517	90.9
実施例8	1346	516	90.7
比較例4	1191	462	79.8
比較例5	1066	361	48.5
比較例6	1243	454	77.7

【0193】表2より、実施例5の円筒型非水電解質電池の放電容量は1326mAh、エネルギー密度は515Wh/l、さらに100サイクル目の放電容量比は91.3%であった。以上より、既存のLiイオン二次電池を凌ぐ容量特性と優れた充放電サイクル特性の実現が確認された。

【0194】また、実施例6の円筒型非水電解質電池の放電容量は1351mAh、エネルギー密度は521Wh/l、さらに100サイクル目の放電容量比は91.1%であった。既存のLiイオン二次電池を凌ぐ容量特

50

* 較例3と同様にして得られる負極合剤スラリーGを用いたこと以外は、実施例5と同様にして負極を作製し、その負極を用いて実施例5と同様にして円筒型非水電解質電池を作製した。

【0188】以上のようにして作製した円筒型非水電解質電池について充放電試験を行った。

【0189】充電は、定電流・定電圧方式により行った。300mAで定電流充電開始後、端子電圧が4.20Vまで上昇した時点で定電圧充電に切り替えた。充電開始後5時間を経過した時点で充電を終了させた。充電終了直前の端子間電圧は4.20Vであり、電流値は5mA以下であった。本明細書では、この状態を満充電状態と定義する。他方、放電は定電流方式により行った。300mAで放電開始後、端子電圧が2.75Vまで低下した時点で、評価を終了した。本明細書では、この状態を完全放電状態と定義する。これを繰り返すことで、電池の充放電サイクル試験を行った。

【0190】作製した電池の放電容量は、第2サイクル目の放電容量と設定し、この値により電池のエネルギー密度を見積もった。また、充放電サイクル特性は、放電容量比により比較評価した。放電容量比は、第2サイクル目の放電容量に対する各サイクル時の放電容量値の比率として算出した(式1)。

【0191】

※【0192】

【表2】

性と優れた充放電サイクル特性の実現が確認された。

【0195】また、実施例7で得られた円筒形非水電解質電池の放電容量は1342mAh、エネルギー密度は517Wh/l、さらに100サイクル目の放電容量比は90.9%であった。既存のLiイオン二次電池を凌ぐ容量特性と優れた充放電サイクル特性の実現が確認された。

【0196】また、実施例8で得られた円筒形非水電解質電池の放電容量は1346mAh、エネルギー密度は516Wh/l、さらに100サイクル目の放電容量比

は90.7%であった。既存のLiイオン二次電池を凌ぐ容量特性と優れた充放電サイクル特性の実現が確認された。

【0197】一方、比較例4で得られた円筒形非水電解質電池の放電容量は1191mAh、エネルギー密度は462Wh/lとなったが、100サイクル目の放電容量比は79.8%であった。既存のLiイオン二次電池を凌ぐ容量特性は実現されたものの、充放電サイクル特性は改善が必要ながことが判明した。

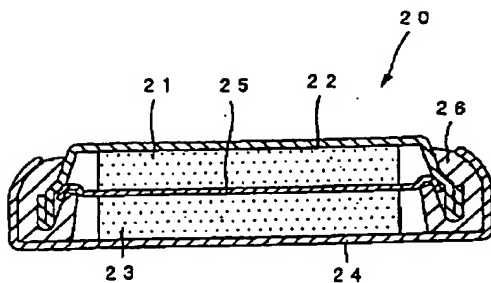
【0198】また、比較例5で得られた円筒形非水電解質電池の放電容量は1066mAh、エネルギー密度は361Wh/l、100サイクル目の放電容量比は48.5%であった。容量特性および充放電サイクル特性ともに、最も低い特性値が得られた。

【0199】また、比較例6で得られた円筒形非水電解質電池の放電容量は1243mAh、エネルギー密度は454Wh/lとなったが、100サイクル目の放電容量比は77.7%であった。既存のLiイオン二次電池を凌ぐ容量特性は実現されたものの、充放電サイクル特性は改善が必要ながことが判明した。

【0200】以上の結果から、円筒型非水電解質電池においても、初回時の充放電容量比が極端に低く且つ充放電容量比のサイクル劣化が大きな珪素粉やその化合物を、本発明の負極母材として適切量混合することにより、電池への応用に際して要求される初回充放電容量比を一定水準以上に保持しつつ、充放電サイクル特性を大幅に改善できることを実証した。

【0201】混合比については、充電前の負極総重量に対して珪素粉またはその化合物を1重量%以上、50重量%以下の範囲に制御することで、優れた電極特性を実現できることが明らかになった。

【図2】



*【0202】

【発明の効果】本発明では、充放電容量がアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの電気化学的ドーピングおよび脱ドーピング反応による充放電容量成分とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の電気化学的析出および溶解反応による充放電容量成分の和で表される負極、及びその負極を用いた非水電解質電池において、珪素又は珪素化合物を負極に混合することで、初回充放電効率値の低下を引き起こすことなく、負極活物質同士または、負極活物質と負極集電体間の剥離現象を抑制することができる。これにより、本発明では、容量劣化を効果的に抑えた優れた非水電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】実施例及び比較例で作製したコイン型非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

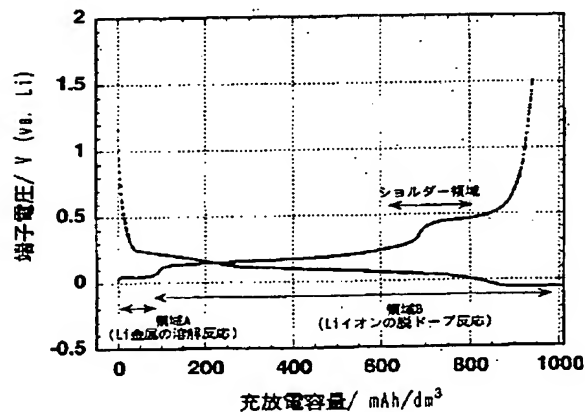
【図3】実施例1で作製した負極Aの2回目の充放電曲線を示す特性図である。

20 【図4】比較例1で作製した負極Eの2回目の充放電曲線を示す特性図である。

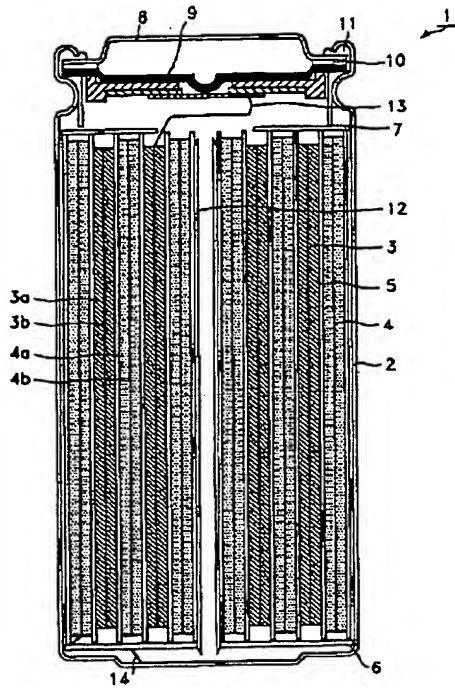
【符号の説明】

1 非水電解質二次電池、2 電池缶、3 正極、3a 正極合剤層、3b 正極集電体、4 負極、4a 負極合剤層、4b 負極集電体、5 セパレータ、6、7 絶縁板、8 電池蓋、9 安全弁機構、10 PTC素子、11 ガasket、12 センターピン、13 正極リード、14 負極リード、20 コイン型非水電解質二次電池、21 負極、22 負極缶、23 正極、24 正極缶、25 セパレータ、26 ガasket

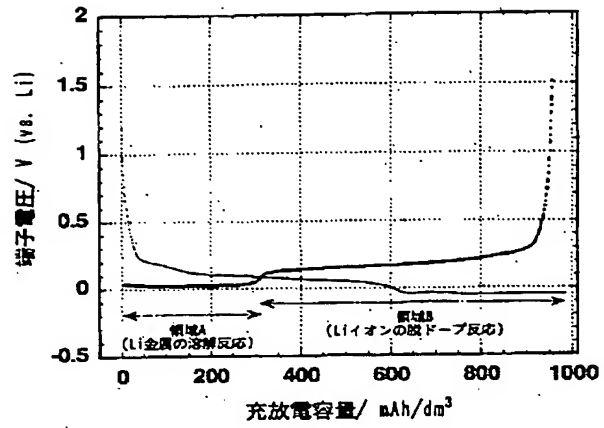
【図3】



〔図1〕



〔図4〕



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL01
 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11
 AL18 AM02 AM03 AM04 AM05
 AM07 CJ08 HJ01 HJ18 HJ19
 5H050 AA07 BA17 CA02 CA07 CA08
 CA09 CA11 CB01 CB02 CB07
 CB08 CB09 CB11 CB29 GA10
 HA01 HA18 HA19